(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 17. Januar 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/04374 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C03C 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02501

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juni 2001 (28.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 34 158.6 10. Juli 2000 (10.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstraße 54, 80636 München (DE).

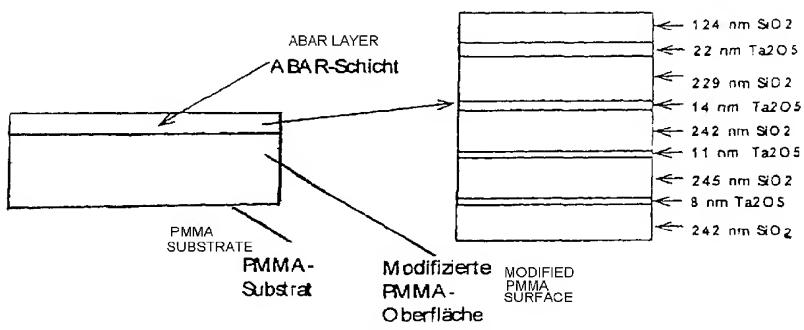
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ, Ulrike [DE/DE]; Vor dem Obertore 14, 07751 Kunitz (DE). KAISER, Norbert [DE/DE]; Am Katzenstein 1, 07745 Jena (DE). SCHALLENBERG, Uwe [DE/DE]; August-Bebel-Str. 30, 07743 Jena (DE).
- (74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR; Gostritzer Str. 61-63, 01217 Dresden (DE).
- (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- **(84) Bestimmungsstaaten** *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: REFLECTION-REDUCING COATING
- (54) Bezeichnung: REFLEXIONSMINDERNDE BESCHICHTUNG



Schematischer Aufbau eines abriebbeständiges Antireflex-Schichtsystem auf EMMA

(Gesamtschichtdicke ca. 1.1µm). SCHEMATIC STRUCTURE OF A WEAR-RESISTANT ANTI-REFLECTION LAYER SYSTEM ON PMMA (TOTAL LAYER THICKNESS APPROX. 1.1 µm).

ABAR-Schichten= Abriebbeständige Antireflexbeschichtungen
ABAR LAYER = WEAR-RESISTANT ANTI-REFLECTION COATINGS

(57) Abstract: The invention relates to a reflection-reducing coating applied to a substrate. Said coating is comprised of an alternating layer system and of different layer materials each having a lower and higher refractive index. The invention can be advantageously used, in particular, on surfaces of substrates such as optical elements and, in particular, spectacle lenses. The aim of the invention is to be able to coat the most varied types of substrates and to prevent any impermissible heating of the respective substrate while applying a reflection-reducing coating. To this end, the invention provides the application of a coating in which the sum of the layer thicknesses of layers each having a higher refractive index is ≤ 5 % of the total layer thickness of the coating, and the layers made of the material having a higher refractive index are uniformly distributed within the series of layers of the alternating layer system.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]





Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine reflexionsvermindernde Beschichtung auf einem Substrat, die aus einem alternierenden Wechselschichtsytem, unterschiedlicher Schichtmaterialien mit jeweils niedrigerem und höherem Brechungsindex gebildet ist. Die Erfindung kann insbesondere auf Oberflächen von Substraten, wie optische Elemente und insbesondere Brillengläser vorteilhaft eingesetzt werden. Aufgabengemäss sollen unterschiedlichste Substrate beschichtet werden und beim Auftragen einer reflexionsvermindernden Beschichtung keine unzulässige Erwärmung des jeweiligen Substrates auftreten. Hierzu wird eine Beschichtung aufgebracht, bei der die Summe der Schichtdicken von Schichten mit jeweils höherem Brechungsindex ≤ 5 % der Gesamtschichtdicke der Beschichtung ist und die Schichten aus dem Material mit höherem Brechungsindex innerhalb der Schichtfolge des Wechselschichtsystems gleichmässig verteilt sind.

Reflexionsmindernde Beschichtung

Die Erfindung betrifft eine reflexionsmindernde Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Mit der erfindungsgemäßen Lösung kann die Reflexion von auf die Oberfläche von Substraten auftreffendem Licht effektiv und in hohem Maße verringert werden, was für viele Anwendungsfälle, insbesondere für viele optische Elemente (Linsen, Fenster, Prismen u.a.) oder optoelektronische Elemente und auch für Brillengläser wünschenswert ist. Die Beschichtung kann besonders vorteilhaft zur Reflexionsverminderung im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt werden.

Für viele Applikationen und hier sollen Brillengläser explizit genannt werden, ist es ebenfalls erforder-lich, eine entsprechende "Antireflexbeschichtung" mit hoher Abriebbeständigkeit zur Verfügung zu stellen.

10

In der Vergangenheit hat sich auch Kunststoff, insbesondere wegen der Herstellungskosten und der im Vergleich zu Gläsern geringeren Dichte als Material für optische Elemente und Brillengläser durchgesetzt.

5

Kunststoff weist zwar äquivalente optische Eigenschaften gegenüber den bis dato verwendeten Gläsern
auf, verfügt aber über eine wesentlich geringere
Kratzfestigkeit, so dass bei mechanischen, abrasiv
wirkenden Einflüssen die Oberflächen beschädigt und
das optische Verhalten entsprechend verschlechtert
wird.

15

10

Für optische Bauteile und insbesondere Brillengläser sind abriebbeständige und reflexionsvermindernde Oberflächen, die nur durch entsprechende Beschichtungen erhalten werden können, erforderlich.

20

Solche Beschichtungen müssen beispielsweise auch bei erforderlichen Reinigungsprozessen eine ausreichende Wischfestigkeit gemäß der Internationalen Norm ISO 9211-02 erfüllen, die mit Baumwolltüchern oder Radiergummi durchgeführt werden.

25

Insbesondere bei Brillengläsern werden Hartschichten mit einer Dicke von mehreren Mikrometern und darauf eine zusätzliche reflexionsmindernde Beschichtung aufgebracht.

30

Solche Hartschichten können durch Auftrag von Lack und dem nachfolgenden Aufdampfen einer reflexionsmin-dernden Beschichtung, wie von W. Köppen und E. Kamp-

meyer in DOZ 2(1995); Seiten 22 bis 26 beschrieben,

3

PCT/DE01/02501

WO 02/04374

10

15

20

25

30

hergestellt werden.

Die Erzeugung von Hartschichten durch Plasmapolymerisation geht auf J. Bötschi, F. Thieboud zurück und ist in DOZ 10 (1992); Seiten 26 bis 27 und für das Aufdampfen solcher Hartschichten von D. Giessner in NOJ 5 (1995); Seiten 62 bis 64 erwähnt, wobei es sich bei der letztgenannten Veröffentlichung um organisch modifizierte Quarzschichten handelt. Im Nachgang zum Aufbringen solcher Hartschichten ist es wiederum erforderlich, durch bekannte CVD- bzw. PVD-Verfahren die reflexionsmindernde Deckschicht aufzubringen.

Insbesondere an thermoplastische Polymere, wie Polymethylmethacrylat, Polycarbonat und andere solche Kunststoffe, werden die gleichen Anforderungen, wie an andere Substratmaterialien gestellt, wobei bisher entsprechend geeignete Beschichtungen nasschemisch oder durch Aufdampfen bzw. eine Kombination dieser Beschichtungsverfahren erhalten werden. So ist ein nasschemischer Auftrag mit bekannten Lackiertechniken ein zusätzlicher Herstellungsschritt, der vom Verfahrensschritt der Ausbildung der reflexionsmindernden Schicht entkoppelt ist, aufwendig und teuer. Für Präzisionsoptiken mit sehr unregelmäßig geformten bzw. stark gekrümmten Oberflächen und bei kleinteiligen optischen Elementen sind solche Verfahren ungeeignet. Bei einer reflexionsmindernden Beschichtung, die auf eine relativ Dicke abriebfestere Hartschicht aufgebracht worden ist, tritt eine zusätzliche Welligkeit der spektralen Reflexion des Gesamtschichtsystems,

5

10

15

20

25

30

infolge Interferenzwirkung bei unterschiedlichem Brechungsindize von Substratmaterial und Hartschicht auf.

Für breitbandige reflexionsvermindernde Beschichtungen, die beispielsweise den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes abdecken, sind zwei bis sechs Einzelschichten erforderlich. Bei den bekannten Wechselschichtsystemen kann es zu einer Erwärmung des Substrates kommen. Es können Temperaturen erreicht werden, die oberhalb von kritischen Erweichungstemperaturen (z.B. 80 bis 110 °C bei Acrylaten) des Substratmaterials liegen. Die Erwärmung erfolgt dabei im Wesentlichen durch die Verdampfung des hochbrechenden Schichtmaterials.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine reflexionsmindernde Beschichtung auf einem Substrat zur Verfügung zu stellen, die auf beliebigen Substraten aufgebracht werden kann, ohne dass beim Auftragen eine unzulässige Erwärmung auftritt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der Erfindung
können mit den in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmalen erreicht werden.

Die erfindungsgemäße reflexionsmindernde Beschichtung wird aus einem alternierenden Wechselschichtsystem, unterschiedlicher Schichtmaterialien mit jeweils niedrigerem und höherem Brechungsindex, gebildet.

WO 02/04374 PCT/DE01/02501 5

Dabei wird das Schichtsystem so ausgelegt, dass die Summe der Schichtdicken von Schichten mit höherem Brechungsindex ≤ 5%, der Gesamtschichtdicke der Beschichtung beträgt. Diese Schichten sind innerhalb der Schichtfolge des Wechselschichtsystems weitestgehend gleichmäßig verteilt angeordnet. Die gleichmäßige Verteilung und Auswahl der Dicken der sehr dünnen höherbrechenden Schichten erfolgt unter Berücksichtigung eines vorgegebenen Wellenlängenbereiches des Lichtes sowie der optischen Eigenschaften der Schicht- und Substratmaterialien.

10

15

20

25

30

Das Substrat ist bevorzugt im Wellenlängenbereich, in dem die Reflexion verhindert werden soll, optisch transparent. Durch die Beschichtung wird die Transparenz erhöht.

Als Substratmaterial können neben den üblicherweise verwendeten optischen Gläsern auch die unterschiedlichsten Kunststoffe, wie z.B. Polycarbonat und Polymethylmethacrylat, aber auch temperaturempfindliche
Kristallmaterialien eingesetzt werden, wobei die Beschichtung mit Verfahren für die Substratvorbehandlung und Schichtausbildung, wie sie in DE 197 03 538
Al und DE 197 52 889 Cl beschrieben sind, aufgebracht
werden kann. Mit der Erfindung ist es möglich, die
unerwünschte Erwärmung des Substratmaterials auszuschließen.

Als Schichtmaterialien für die Einzelschichten des Wechselschichtsystems mit höherem Brechungsindex können Oxide oder Fluoride bevorzugt von Elementen der IV. und V. Nebengruppen eingesetzt werden. Beispiele sind Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 oder auch Indium-Zinn-Oxid (ITO).

6

PCT/DE01/02501

Für die Schichten aus Materialien mit entsprechend niedrigerem Brechungsindex können vorteilhaft SiO₂ und MgF₂ eingesetzt werden, wobei insbesondere SiO₂ günstige Eigenschaften als Hartschicht aufweist. Generell besteht die die Grenzschicht zu Luft bildende Schicht aus niedrigbrechendem Material.

WO 02/04374

5

10

15

20

25

30

Das die Reflexion vermindernde Wechselschichtsystem kann aus Schichten lediglich zweier Materialien mit den entsprechenden Brechungsinizes gebildet sein. Es besteht aber auch die Möglichkeit, ein solches Wechselschichtsystem aus mehreren solcher Materialien auszubilden.

Ein solches Wechselschichtsystem kann auf einen vorgebbaren Wellenlängenbereich des Lichtes abgestimmt werden, wobei Möglichkeiten bestehen, eine Abstimmung für den Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes, des Lichtes im nahen Infrarotbereich und auch im UV-Bereich vorzunehmen.

Für das Wechselschichtsystem müssen mindestens fünf, bevorzugt mindestens neun Einzelschichten eingesetzt werden, wobei jedoch die Anzahl der Schichten auch wesentlich größer gewählt werden kann.

Die gesamte Beschichtung kann im sichtbaren Spektral-

bereich eine Gesamtdicke zwischen 500 und 2500 nm, bevorzugt zwischen 750 bis 2000 nm aufweisen.

Bei Bedarf kann die erfindungsgemäße Beschichtung auf eine auf der Substratoberfläche bereits vorhandener Schicht oder Beschichtung aufgebracht werden.

Wird beispielsweise SiO₂ als Hartschichtkomponente in einem Wechselschichtsystem für eine erfindungsgemäß auf einem optisch transparenten Substrat ausgebildete Beschichtung eingesetzt, bildet das Schichtsystem eine Einheit, die gleichzeitig eine hohe Abriebfestigkeit und eine hohe reflexionsmindernde Wirkung aufweist.

15

20

25

10

5

Beispiel 1

Eine Beschichtung für den sichtbaren Spektralbereich im Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_1=420$ nm und $\lambda_2=670$ nm kann z.B. folgendes Schichtdesign aufweisen, das mit konstanten Brechzahlen von 1,5 für das Substrat 1,46 für die SiO₂-Schichten, 2,1 für die Ta₂O₅-Schichten und 1,0 für Luft berechnet wurde. Das Reflexionsverhalten im Wellenlängenbereich ist in Figur 1 grafisch dargestellt.

Substrat PMMA

- 1. Schicht 210 nm SiO₂
- 2. Schicht 4 nm Ta₂O₅
- 30 3. Schicht 251 nm SiO_2

8

PCT/DE01/02501

- 4. Schicht 6 nm Ta₂O₅
- 5. Schicht 248 nm SiO₂
- 6. Schicht 9 nm Ta₂O₅
- 7. Schicht 237 nm SiO₂
- 8. Schicht 16 nm Ta₂O₅
- 9. Schicht 119 nm SiO₂

Luft

WO 02/04374

5

25

30

Die Gesamtdicke der Schichtfolge beträgt 1100 nm, davon entfallen 1065 nm auf die in der Summe als Hartschicht wirkenden SiO_2 -Schichten und lediglich 35 nm auf die für die zusätzliche Antireflexwirkung notwendigen Ta_2O_5 -Schichten.

Durch Einbau weiterer Schichtpaare aus SiO₂ und Ta₂O₅
ähnlicher Dicke nach der fünften Schicht kann die Gesamtschichtdicke und damit die mechanische Stabilität
des Schichtsystems erhöht werden. Durch Entfernen der
Schichten 4 und 5 bzw. 4 bis 7 kann das Schichtdesign
reduziert werden, ohne dass die Antireflexwirkung
verloren geht.

Das entsprechende Reflexionsverhalten dieser Schichtsysteme ist in dem in Figur 2 gezeigten Diagramm verdeutlicht.

Beschichtungen aus SiO_2 - und Ta_2O_5 -Schichten auf Kunststoffen sind im sichtbaren Spektralbereich z.B. mit folgenden Schichtenzahlen und Gesamtschichtdicken möglich:

7 Schichten: ca. 850 nm 9 Schichten: ca. 1100 nm 11 Schichten: ca. 1300 nm 13 Schichten: ca. 1600 nm

15 Schichten: ca. 1850 nm

17 Schichten: ca. 2100 nm

Beispiel 2

10

15

20

25

5

Neben Beschichtungen für den VIS-Bereich sind auch analoge Schichtfolgen für den NIR- und den UV-Bereich möglich, welche sowohl abriebfest sind, wie auch reflexionsmindernd wirken und auf die genannten empfindlichen Substratmaterialien aufgebracht werden können. Für den NIR-Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_1=700$ nm und $\lambda_2=1100$ nm ist folgende Schichtfolge mit neun Einzelschichten möglich. Sie wurde mit konstanten Brechzahlen von 1,5 für das Substrat, 1,46 für die SiO2-Schichten, 2,1 für die Ta2O5-Schichten und 1,0 für Luft berechnet.

Substrat Kunststoff

- 1. Schicht 349 nm SiO₂
- 2. Schicht 6,5 nm Ta₂O₅
- 3. Schicht 417 nm SiO₂
- 4. Schicht 10 nm Ta₂O₅
- 5. Schicht 412 nm SiO₂
- 6. Schicht 15 nm Ta₂O₅
- 30 7. Schicht 393,5 nm SiO₂

10

8. Schicht 26,5 nm Ta_2O_5

9. Schicht 197,5 nm SiO_2

Luft

WO 02/04374

Die Gesamtdicke der Schichtfolge beträgt 1827 nm, davon entfallen 1769 nm auf die in der Summe als Hartschicht wirkenden SiO_2 -Schichten und lediglich 58 nm auf die für die Antireflexwirkung notwendigen Ta_2O_5 -Schichten.

10

Das Reflexionsverhalten für diesen Wellenlängenbereich ist im Diagramm Figur 3 verdeutlicht worden.

PCT/DE01/02501

Beispiel 3

15

20

25

Für den UV-Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_1=290$ nm und $\lambda_2=470$ nm ist folgende Schichtfolge mit neun Einzelschichten möglich. Sie wurde mit konstanten Brechzahlen von 1,5 für das Substrat, 1,46 für die SiO₂-Schichten, 2,1 für die Ta₂O₅-Schichten und 1,0 für Luft berechnet.

Substrat Kunststoff

- 1. Schicht 147 nm SiO₂
- 2. Schicht 3 nm Ta₂O₅
- 3. Schicht 176 nm SiO₂
- 4. Schicht 4,5 nm Ta_2O_5
- 5. Schicht 174 nm SiO₂
- 6. Schicht 6,5 nm Ta₂O₅

- 7. Schicht 166 nm SiO₂
- 8. Schicht 11 nm Ta₂O₅
- 9. Schicht 83,5 nm SiO₂

Luft

5

30

Figur 4 zeigt das entsprechende Reflexionsverhalten diagrammartig.

Die Gesamtdicke der Schichtfolge beträgt 771 nm, davon entfallen 746,5 nm auf die in der Summe als Hartschicht wirkenden SiO_2 -Schichten und lediglich 25 nm auf die für die Antireflexwirkung notwendigen Ta_2O_5 -Schichten.

Die Güte der Antireflexwirkung ist abhängig von der Brechzahl des niedrigbrechenden Schichtmaterials. Neben dem bisher angeführten SiO_2 mit einer Brechzahl von 1,46 ist als niedrigbrechendes Material z.B. auch MgF₂ mit einer Brechzahl von 1,38 möglich. Auch die hochbrechenden Schichten können aus einem anderen Material, z.B. aus ZrO_2 mit einer Brechzahl von 2,0 bestehen. Bei Verwendung eines Materials mit einer geringeren Brechzahl als SiO_2 kann für die mittlere Restreflexion im Wellenlängenbereich zwischen λ_1 und λ_2 , z.B. mit MgF₂ ein Wert kleiner als 0,5% erreicht werden.

Beispiel 4

Eine Beschichtung für den sichtbaren Spektralbereich

in dem Wellenlängenbereich zwischen $\lambda_1=420~\mathrm{nm}$ und $\lambda_2=670~\mathrm{nm}$ unter Verwendung der Materialien MgF $_2$ und ZrO $_2$ ist z.B. folgendes Schichtdesign möglich. Es wurde mit konstanten Brechzahlen für 1,5 für das Substrat, 1,38 für die MgF $_2$ -Schichten, 2,0 für die ZrO $_2$ -Schichten und 1,0 Luft berechnet. Das Reflexionsverhalten ist in Figur 5 dargestellt.

Substrat Kunststoff

10

5

- 1. Schicht 222 nm MgF₂
- 2. Schicht 7 nm ZrO₂
- 3. Schicht 256 nm MgF₂
- 4. Schicht 10 nm ZrO₂
- 5. Schicht 255 nm MgF₂

15

- 6. Schicht 13 nm ZrO₂
- 7. Schicht 245 nm MgF₂
- 8. Schicht 20,5 nm ZrO₂
- 9. Schicht 121 nm MgF₂

Luft

20

Die Gesamtdicke der Schichtfolie beträgt 1149,5 nm, davon entfallen 1099 nm auf die MgF₂-Schichten und 50,5 nm auf die für die Antireflexwirkung notwendigen ZrO_2 -Schichten.

25

Diese Schichtfolge und das dabei eingesetzte niedrigbrechende Material MgF_2 zeigen jedoch nur die prinzipielle Antireflexwirkung, da eine Hartschicht aus MgF_2 i.a. nicht möglich ist. Das hochbrechende Mate**WO 02/04374**

rial kann jedoch in einer Beschichtung durchaus variieren und außenseitig eine abriebfestere Deckschicht mit entsprechendem Brechnungsindex aufgebracht werden. In der Kombination mit SiO2 als Hartschicht sind dabei außer den schon genannten Ta2O5 z.b. für den UV-Bereich ZrO2 sowie HfO2 und im VIS- und NIR-Bereich TiO2 oder ITO (Indium-Zinn-Oxid) möglich. Wesentlich für die Verwendung des hochbrechenden Materials ist dabei dessen geringe Gesamtdicke unter 1/20 der Gesamtdicke der Schichtfolge, wodurch gesichert ist, dass bei der Herstellung der Beschichtung eine minimale Wärmebelastung des Kunststoffsubstrates auftritt. Bei Verwendung von Indium-Zinn-Oxid (ITO) kann die Beschichtung zusätzlich antistatisch wirken.

PCT/DE01/02501

15

10

5

Beispiel 5

Ein Anwendungsbeispiel ist die Entspiegelung von Brillengläsern sowie von optischen Fenstern aus transparenten Kunststoffen (Polycarbonat oder PMMA), z.B. für Anzeigen von Messgeräten und in Fahrzeugen, welche nach der Beschichtung eine Abriebbeständigkeit nach ISO 9211-02-04 (Radiergummitest, 40 Hübe mit einer Kraft von 10 N) aufweisen sollen.

25

30

20

Die zu beschichtenden Substrate werden in einer Beschichtungsanlage mit Plasma-Ionenquelle vor der eigentlichen Schichtabscheidung 30 Sekunden lang mit Argonionen einer Energie von ca. 100 eV und einer Stromdichte von ca. 0.1 mA/cm² beschossen.

Wenn es sich um Substrate aus PMMA handelt, wird diese Vorbehandlung durch eine Oberflächenmodifizierung von Polymethylmethacrylat, wie sie ausführlich in DE 197 03 538 Al, auf deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich Bezug genommen wird, beschrieben ist, er-

14

PCT/DE01/02501

setzt.

WO 02/04374

5

10

15

20

25

30

Dabei wird zur Erhöhung der Haftfähigkeit und Stabilität der Beschichtung eine Plasmabehandlung im Vakuum vor dem Aufbringen der Beschichtung durchgeführt. Bei der Plasmabehandlung wird Sauerstoff und ein Wasser enthaltendes Gas zugeführt. Es sollte vorzugsweise ein äguivalenter Anteil von Wasser, der einer relativen Luftfeuchtigkeit von mindestens 40 % entspricht, eingehalten werden. Das Substratmaterial wird dadurch an der Oberfläche abgetragen und parallel dazu eine chemische Reaktion eingeleitet, bei der die Oberfläche des Substrates unter Ausbildung einer Polymerschicht verändert wird. Die an der Oberfläche des Substrates ausgebildete Polymerschicht unterscheidet sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und dementsprechend auch mit ihren Eigenschaften deutlich vom unbehandelten Substratmaterial. Dieses oberflächliche Polymermaterial weist einen besonders hohen Anteil von Methylen- und Hydroxylgruppen auf. Bei PMMA als Substrat sind während dieser, die Oberfläche modifizierenden Vorbehandlung die charakteristischen C-O und C=0-Gruppierungen abgebaut worden.

Für die Herstellung der Beschichtung werden abwechselnd Schichten aus SiO_2 und Ta_2O_5 abgeschieden, wobei die wachsende Schicht mit Ar-Ionen einer Energie **WO** 02/04374

von 80 eV (SiO₂) und 120 eV (Ta₂O₅) und einer Stromdichte von ca. 0.1 mA/cm² beschossen wird. Durch Abscheidung des in Beispiel 1 angegebenen Schichtsystems wird die Reflexion einer beschichteten Fläche im sichtbaren Spektralbereich von 420 nm bis 670 nm auf < 1% verringert. Die Durchlässigkeit für sichtbares Licht (Transmission) wird durch eine beidseitige Beschichtung von 92% auf > 98% erhöht. Das Beschichtungsverfahren mit der Argonionenbehandlung ist umfassend in DE 197 52 889 C1 beschrieben.

PCT/DE01/02501

Die Beschichtung besteht den Abriebtest nach ISO 9211-02-04 ohne Defektbildung sowie einen Abriebtest mit Stahlwolle. Die Kratzfestigkeit wurde damit gegenüber der des unbeschichteten Substrates wesentlich verbessert. Die Figur 6 zeigt die gemessene Transmission bei einseitiger Beschichtung eines so hergestellten Schichtsystems.

20 Beispiel 6

5

10

15

25

30

Auf einem Substrat eines Cyklo-Olefin-Polymer oder eins Cyklo-Olefin-Copolymer, wie sei beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen "Zeonex" und "Topas" kommerziell erhältlich sind, wurde eine reflexionsmindernde Beschichtung aus einem alternierenden Wechselschichtsystem, bestehend aus Einzelschichten, die aus SiO₂ und Ta₂O₅ gebildet sind, aufgebracht. Diese Beschichtung besteht aus insgesamt 27 Einzelschichten und es kann so eine hohe mechanische Stabilität erreicht werden.

Bei der alternierenden Ausbildung der einzelnen Schichten im Vakuum kann vorteilhaft ein ionengestütztes Verfahren durchgeführt werden, wobei die jeweilige Schicht mit Argon-Ionen beschossen wird. Bei einer SiO_2 -Schicht kann vorteilhaft mit einer Energie von 80 eV und bei einer Ta_2O_5 -Schicht mit einer Energie von 120 eV und jeweils einer Stromdichte von ca. 0,1 mA/cm² gearbeitet werden.

16

PCT/DE01/02501

Eine solche Beschichtung ist, obwohl sehr dünne hochbrechende Schichten aus Ta_2O_5 ausgebildet worden sind, unempfindlich gegen systematische Schichtdikkenfehler und es werden keine höheren Ansprüche an die genaue Einhaltung von Schichtdicken gestellt.

WO 02/04374

5

15

20

25

30

Die Beschichtung widersteht dem Abriebtest nach ISO 9211-02-04 ohne Defektbildung und auch einem Abriebtest mit Stahlwolle. Die Kratzfestigkeit ist äquivalent zu einer reinen SiO_2 -Schicht mit gleicher Dicke.

Ein Substrat mit einer solchen Beschichtung weist eine sehr gute Klimabeständigkeit auf und es konnten bei Temperaturen zwischen – 35°C und + 100°C keinerlei Rissbildung oder Ablösung der Beschichtung festgestellt werden, so dass die Klimabeständigkeit deutlich höher als die von reinen SiO₂-Einzelschichten oder anderen bekannten reflexionsmindernden Schichten oder Schichtsystemen ist.

Für die reflexionsmindernde Beschichtung bei diesem Beispiel wurde folgender Aufbau gewählt:

Substrat Cyklo-Olefin-Polymer oder Cyklo-Olefin-Copolymer

	1.	Schicht	34 nm SiO_2
5	2.	Schicht	$3 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	3.	Schicht	$236 \text{ nm } \text{SiO}_2$
	4.	Schicht	$2 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	5.	Schicht	$254 \text{ nm } \text{SiO}_2$
	6.	Schicht	2 nm Ta ₂ O ₅
10	7.	Schicht	255 nm SiO ₂
	8.	Schicht	$3 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	9.	Schicht	255 nm SiO ₂
	10.	Schicht	$3 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	11.	Schicht	254 nm SiO ₂
15	12.	Schicht	$4 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	13.	Schicht	254 nm SiO ₂
	14.	Schicht	$4 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	15.	Schicht	253 nm SiO ₂
	16.	Schicht	$4 \text{ nm Ta}_2\text{O}_5$
20	17.	Schicht	$253 \text{ nm } \text{SiO}_2$
	18.	Schicht	$4 \text{ nm } Ta_2O_5$
	19.	Schicht	254 nm SiO ₂
	20.	Schicht	$3 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	21.	Schicht	424 nm SiO ₂
25	22.	Schicht	$5 \text{ nm } \text{Ta}_2\text{O}_5$
	23.	Schicht	225 nm SiO ₂
	24.	Schicht	30 nm Ta ₂ O ₅
	25.	Schicht	$23 \text{ nm } \text{SiO}_2$
	26.	Schicht	56 nm Ta ₂ O ₅
30	27.	Schicht	92 nm SiO ₂
	Luft		

In der Figur 7 ist das Reflexionsverhalten eines beidseitig beschichteten Cyklo-Olefin-Polymer mit der Handelsbezeichnung "Zeonex" dargestellt.

Mit dem Diagramm wird deutlich, dass die Reflexion im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes, also bei Wellenlängen zwischen 420 nm bis 670 nm sehr gleichmäßig unter 0,5% gehalten werden kann. Gleichzeitig kann die Durchlässigkeit für sichtbares Licht (Transmission) von 92% auf > 98% erhöht werden, so dass sehr gute optische Eigenschaften gewährleistet sind.

Die Figur 8 zeigt den Aufbau eines Schichtsystems in einem Prinzipschema.

15

10

5

20

25

30

Patentansprüche

WO 02/04374

1. Reflexionsmindernde Beschichtung auf einem Substrat, die aus einem alternierenden Wechselschichtsystem, unterschiedlicher Schichtmaterialien mit jeweils niedrigerem und höherem Brechungsindex gebildet ist,
dad urch gekennzeichnet,
dass die Summe der Schichtdicken von Schichten
mit höherem Brechungsindex ≤ 5% der Gesamtschichtdicke der Beschichtung ist und die
Schichten aus dem Material mit höherem Brechungsindex innerhalb der Schichtfolge des Wech-

19

PCT/DE01/02501

15

10

5

2. Reflexionsmindernde Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung auf optisch transparentem Substrat aufgebracht ist.

selschichtsystems gleichmäßig verteilt sind.

20

3. Reflexionsmindernde Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus einem Kunststoffmaterial oder einem temperaturempfindlichen Kristallmaterial besteht.

25

30

4. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtmaterial mit höherem Brechungsindex ausgewählt aus Oxiden oder Fluoriden der Elemente der IV. und V. Nebengruppen ist.

20

PCT/DE01/02501

WO 02/04374

10

15

20

25

30

5. Reflexionsmindernde Beschichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtmate-rial für die Schichten mit höherem Brechungsindex Ta₂O₅, ZrO₂, HfO₂, TiO₂ oder Indium-Zinn-Oxid ist.

6. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass SiO₂ ein Schichtmaterial für die Schichten mit niedrigerem Brechungsindex ist.

7. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass MgF_2 ein Schichtmaterial für die Schichten mit niedrigerem Brechungsindex ist.

- 8. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die die Grenzschicht zu Luft bildende Schicht aus einem Material mit niedrigerem Brechungsindex gebildet ist.
- 9. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass höher brechende Schichten aus unterschiedlichen Materialien im Schichtsystem angeordnet sind.
- 10. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem auf einen vorgebbaren Wellenlängenbereich des Lichtes abgestimmt ist.

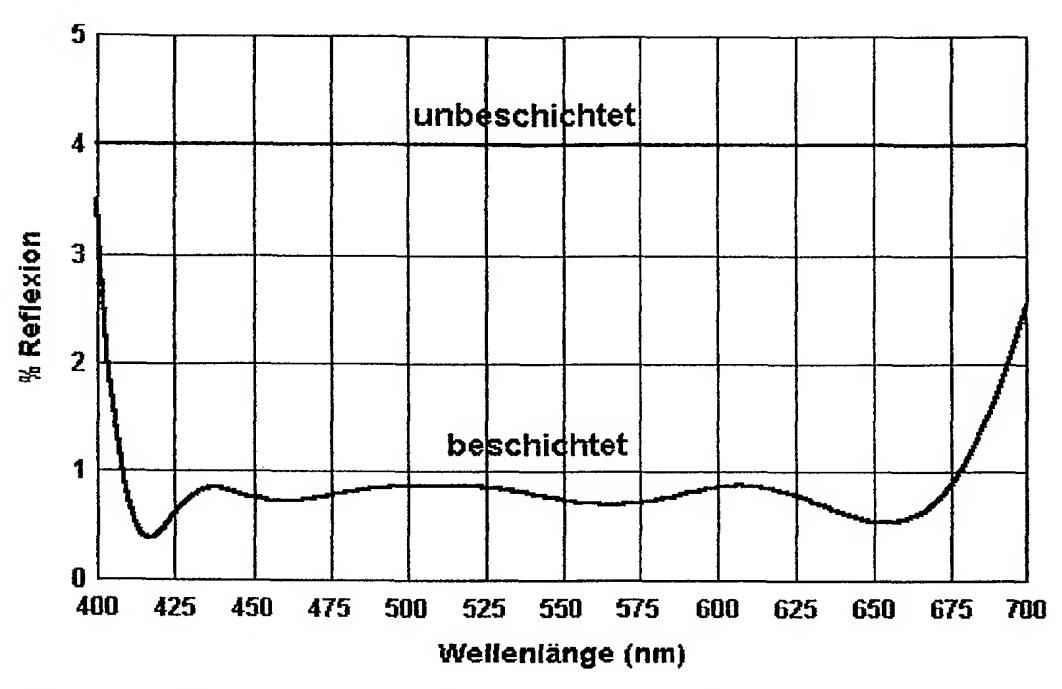
5

10

15

20

- 11. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens fünf Einzelschichten das Schichtsystem bilden.
- 12. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Gesamtdicke zwischen 500 und 2500 nm aufweist.
- 13. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein optisches oder optoelektronisches Element ist.
- 14. Reflexionsmindernde Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Brillenglas ist.



Berechnetes Reflexionsspektrum für eine ABAR-Beschichtung auf einem Kunststoffsubstrat gegen Luft, bestehend aus 9 Einzelschichten und einer Gesamtdicke von 1100 nm (siehe Beispiel 1).

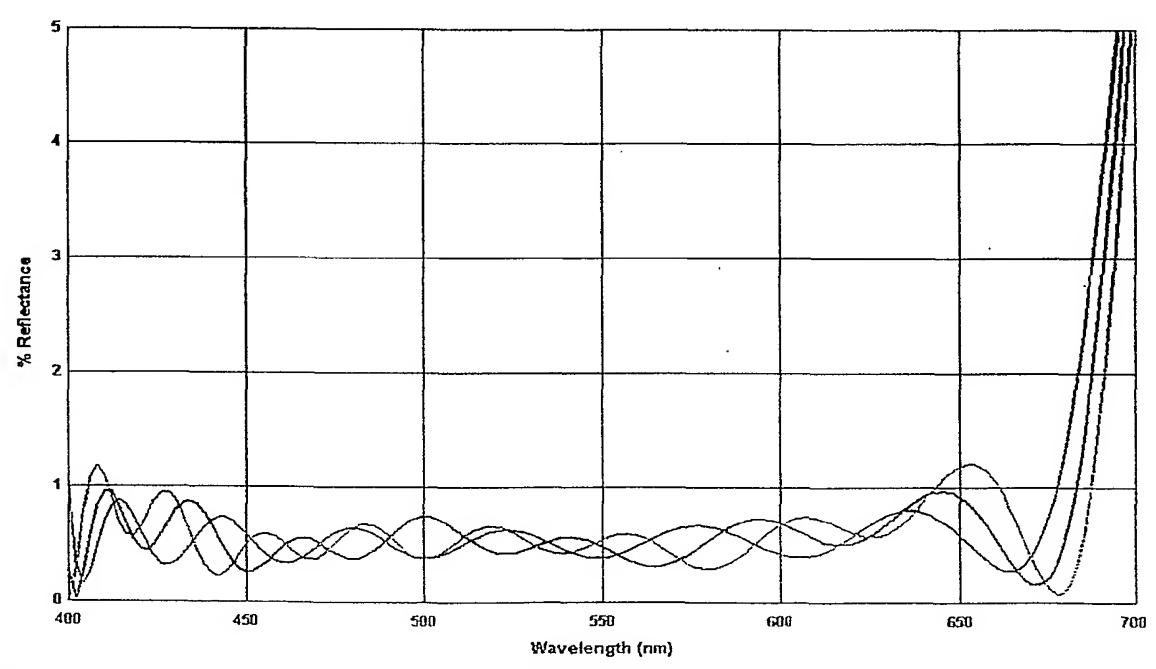
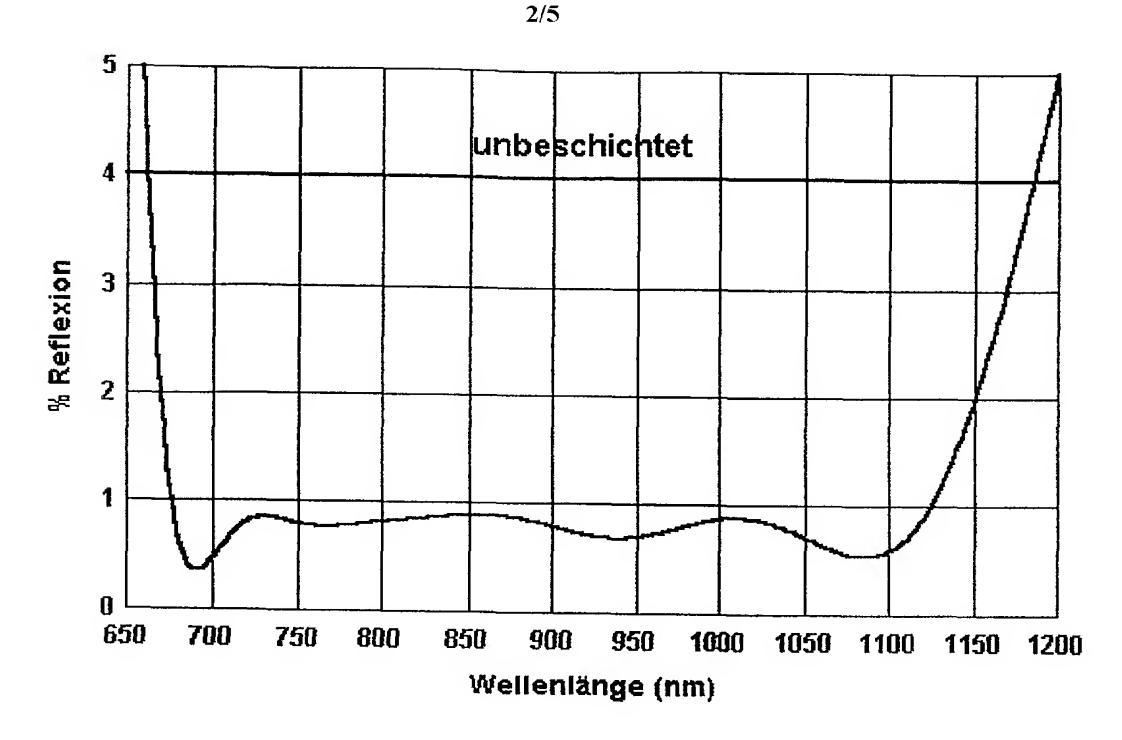
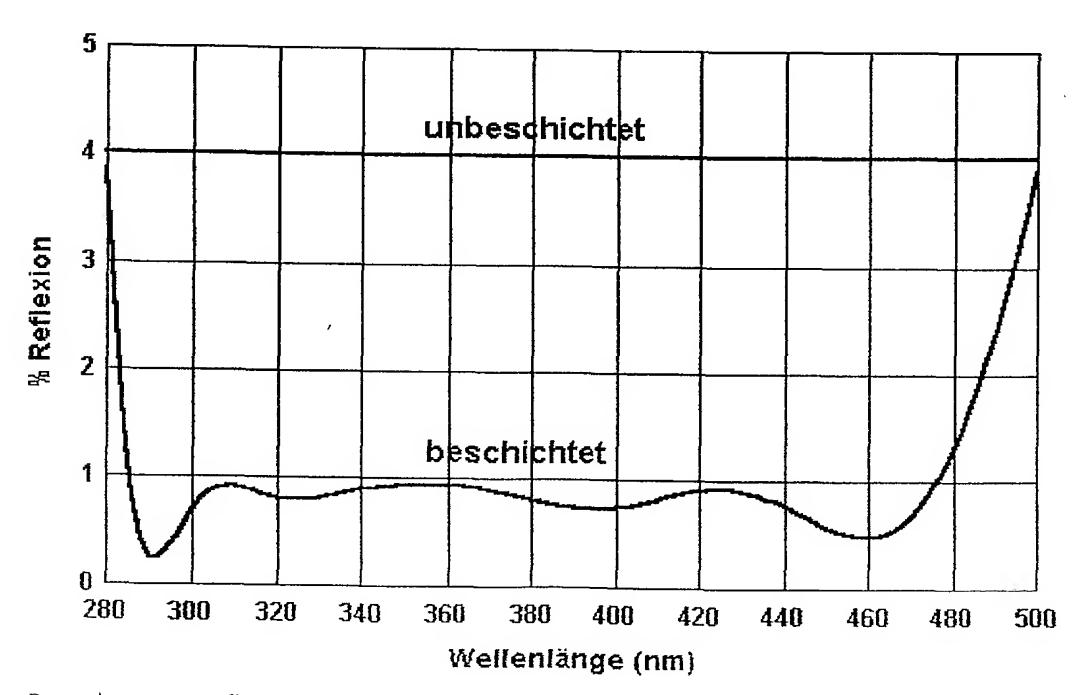


Abb. 2: Berechnete Reflexionsspektren für ABAR-Schichten für den sichtbaren Spektralbereich mit unterschiedlichen Gesamtschichtdicken (blau – 13 Schichten, violett – 15 Schichten, gelb – 17 Schichten).



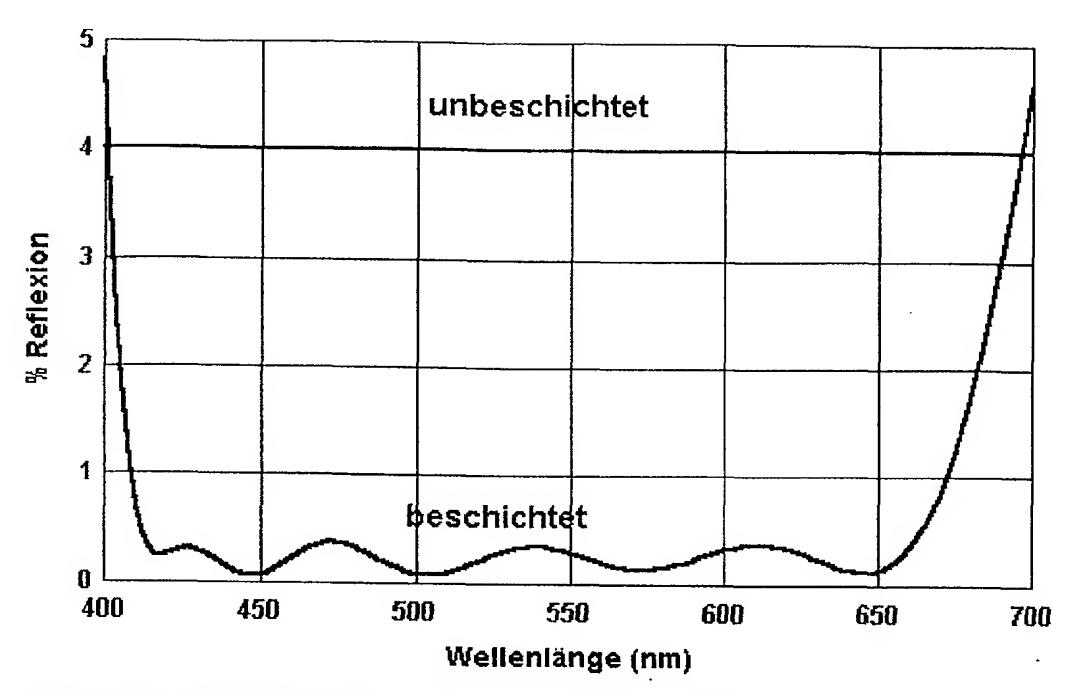
Berechnetes Reflexionsspektrum für eine ABAR-Beschichtung auf einem Kunststoffsubstrat gegen Luft im NIR-Bereich, bestehend aus 9 Einzelschichten und einer Gesamtdicke von 1827 nm (siehe Beispiel 2).

Figur 3

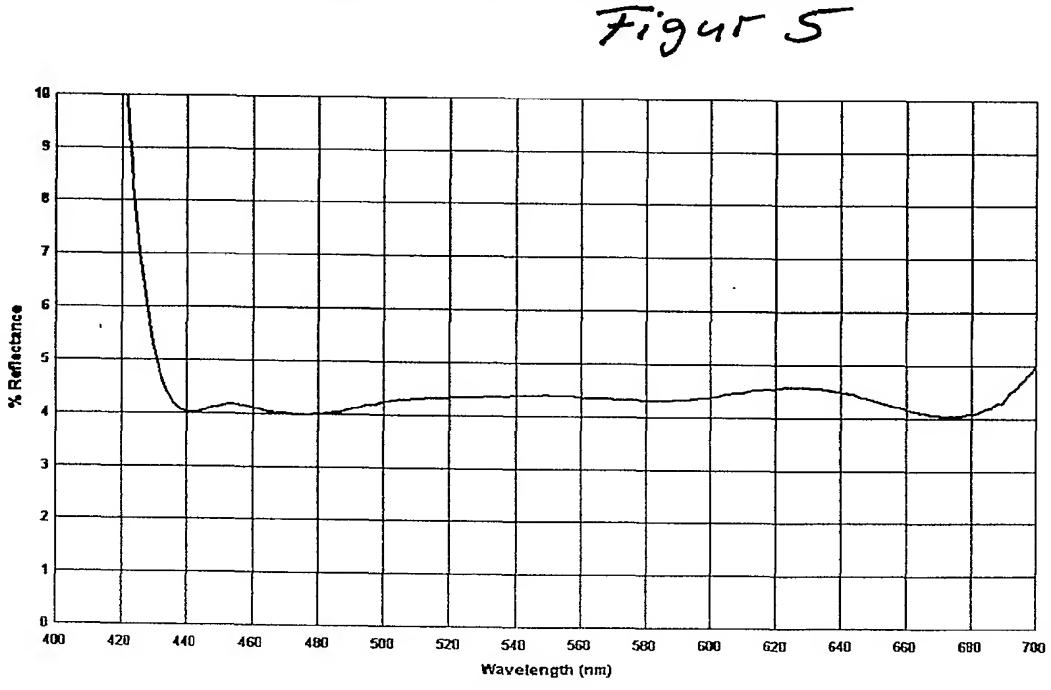


Berechnetes Reflexionsspektrum für eine ABAR-Beschichtung auf einem Kunststoffsubstrat gegen Luft im UV-Bereich, bestehend aus 9 Einzelschichten und einer Gesamtdicke von 771,5 nm (siehe Beispiel 4).

+ igur 4

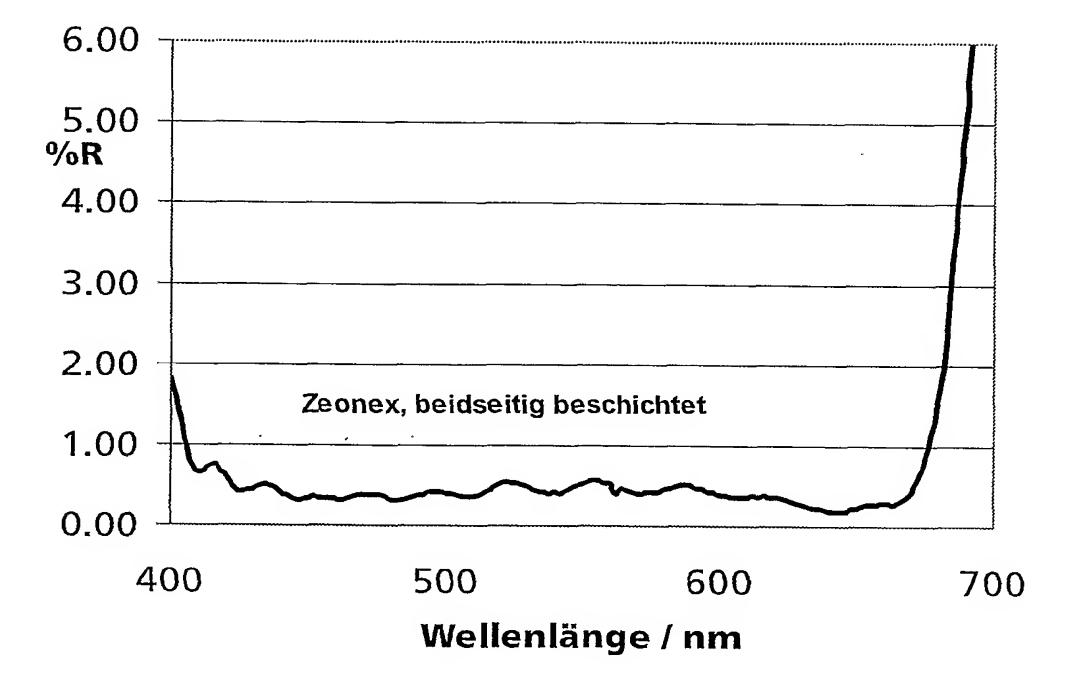


Berechnetes Reflexionsspektrum für eine ABAR-Beschichtung auf einem Kunststoffsubstrat gegen Luft im VIS-Bereich mit einer Restreflexion < 0,5 %, bestehend aus 9 Einzelschichten und einer Gesamtdicke von 771,5 nm (siehe Beispiel 4).

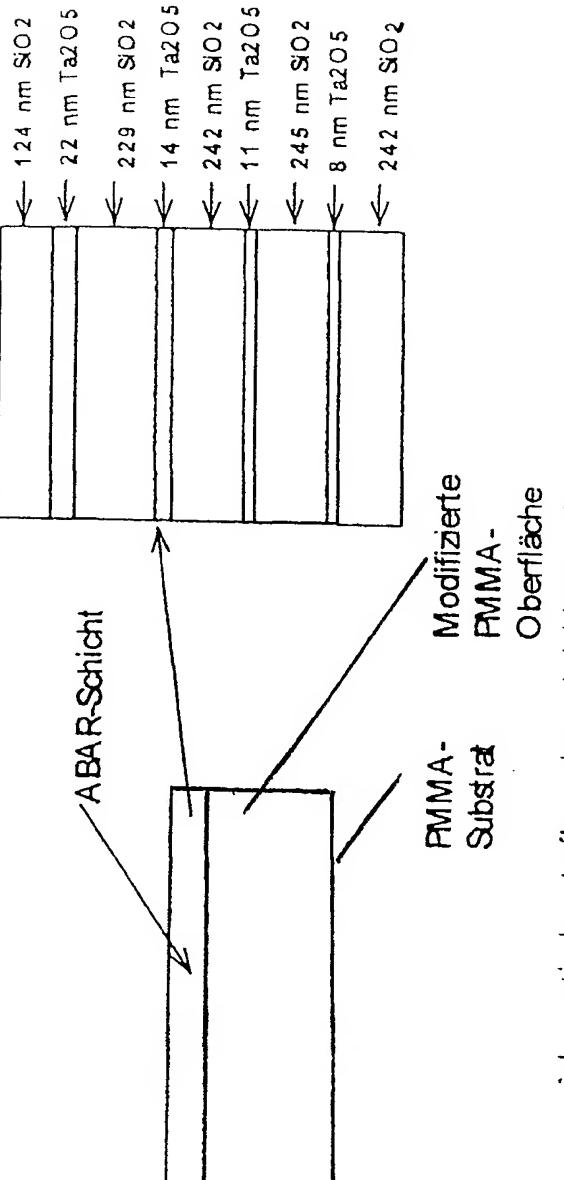


Gemessenes Transmissionsspektrum einer einseitig mit einem ABAR-Schichtsystem nach Beispiel 1 ausgeführten Beschichtung eines PMMA-Substrates (Reflexion der unbeschichteten Rückseite: 4%).

Figur 6



Figur 7



Schematischer Aufbau eines abriebbeständiges Antireflex-Schichtsystem auf PNIMA (Gesamtschichtdicke ca. 1.1μm).

tigur B

ABAR-Schichten= Abriebbeständige Antireflexbeschichtungen